

⑫ 公開特許公報(A) 平4-2958

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月7日

G 01 N 27/333

7235-2J

G 01 N 27/30

3 3 1 F

7235-2J

3 3 1 C

7235-2J

3 3 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電極反応を利用したガスセンサ用電極

⑯ 特 願 平2-103657

⑰ 出 願 平2(1990)4月19日

⑱ 発 明 者 坂 口 雅 一 新潟県新潟市五十嵐二の町8473番地167

⑱ 発 明 者 川 島 美 紀 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号 社

明細書

1. 発明の名称

電極反応を利用したガスセンサ用電極

2. 特許請求の範囲

1. 樹脂化合物、導電性樹脂化合物の複合材で構成されることを特徴とする電極反応を利用したガスセンサ用電極。

2. 樹脂化合物、導電性樹脂化合物、有機金属錯体化合物の複合材で構成されることを特徴とする電極反応を利用したガスセンサ用電極。

3. 化学酸化重合法または電解重合法により製造してなる導電性樹脂化合物を使用することを特徴とする請求項1または請求項2記載の電極反応を利用したガスセンサ用電極。

3. 発明 考案の詳細な説明

(発明・考案の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、製鉄工程、あるいは石油、石炭の燃焼工程から排出する排ガス中に含まれる亜硫酸ガス、一酸化炭素等のガス成分の検知、あるいは車から排出される排ガスや、一般家庭での燃焼ガス

検知に用いる電極反応を利用したガスセンサ用電極に関する。

(従来の技術)

特定の気体成分を検知するには、一般には半導体ガスセンサ、電気抵抗式センサが用いられ、電極として二酸化スズや酸化亜鉛が用いられる。

また作動温度が100℃～500℃と比較的高く、ガスの種類によって作動する最適温度にコントロールする必要があった。

また焼結体素子製造工程も複雑で、高温処理が必要であった。

ガス感知感度や選択性を増大させるために、白金やパラジウムなどの高価な貴金属触媒を用いるため高価であり、加熱のための電源を必要とした。

一方、電極反応を利用したガスセンサは、検知対象ガスを電気化学的に酸化あるいは還元し、その時の外部回路に流れる電気をセンサ出力として取り出すものである。

この方式は、一般に定電位電解式およびガルバニ電池式ガスセンサと呼ばれ、電極材料としては金や白金黒などと限定されており、センサの構造

もテフロン膜やテフロン多孔質膜上に形成するため製造が難しく、ガス選択性や電解質の寿命が短く、液漏れがしやすく安定性や精度の低下などの欠点がある。

一般のガルバニ電池式ガスセンサは、電源もなく簡便であるが、数ヶ月の使用によって正極が消耗してしまう欠点を有していた。

また、電極反応を利用したガスセンサ用電極は厚膜で多孔質であり非常に硬くて脆い性質であった。

(発明・考案が解決しようとする課題)

本発明者は、金、白金などの触媒を使わず、電解重合、あるいは化学酸化重合可能な芳香族化合物および(または)複素環化合物を電解重合、化学酸化重合して形成された導電性の重合体を用いることにより、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性にすぐれ、従来の電極反応を利用したガスセンサ用電極の種々の欠点を改良出来ることを見だし、本発明に到ったものである。

導電性高分子単独ではポリチオフェン、ポリピロールは、 NO_x に対してのガスセンサ用電極と

してなりえるという例は、吉野勝美らにより *Polymer Commun.*, 26, 103 (1985) に発表されているが、電極上に導電性高分子単独膜では、はがれやクラックが入り易く長時間の使用に適さない。

本発明は、電極寿命が長く、触媒の欠損のない薄膜あるいはフィルム状であるため柔軟であり、どのような形状にも加工が可能であり、軽量化ができ、センサをコンパクトにすることができ、安価で、信頼性の高い種々のガスを検知する電極反応を利用したガスセンサ用電極を提供するものである。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

樹脂化合物、導電性樹脂化合物の複合材で構成することを特徴とする電極反応を利用したガスセンサ用電極およびその製造方法、または(あるいは)樹脂化合物、導電性樹脂化合物、有機金属錯体の複合材で構成される電極反応を利用したガスセンサ電極である。

本発明において用いられる樹脂としては、ポリ

- 3 -

テトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリサルホンなどのイオウ系樹脂、ビニル系樹脂、オレフィン系樹脂、フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂などの樹脂をあげることができる。

本発明において電極反応を利用したガスセンサの触媒として用いられる有機金属錯体としては、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ボルフィリン、フェナトボルフィリン、ビスシクロペンタジフェニル、カルボニル、ヒドリド、カルベン、カルビン、アセチルアセトン錯体、サルチルアミンキレート、サルチルアルデヒド錯塩、エチレンジアミン四酢酸塩、グリシンキレート、フェロセンなど、あるいはこれらに、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、スルホン酸塩基、アルキル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの原子または置換基が導入された誘導体の、白金、鉄、コバルト、ニッケル、銅、パラジウム、モリブデンなどの金属の錯体で検知ガスの必要上2種類以上の有機金属錯体を用いることも出来る。

また、触媒の有効利用率を向上させるためには、

- 5 -

- 4 -

これらの有機金属錯体のうち、用いる樹脂部材と同一の溶媒に可溶性のものを用いることが望ましく、例えば、有機金属錯体、溶媒、樹脂の組合せとしては、アセチルアセトン錯体では、アセトン溶媒、リビニルハロゲン化合物および(または)ポリスチレン樹脂の組合せ、サルチルアミンキレートでは、ジメチルホルムアミドおよび(または)ピリジン溶媒、ポリビニルアルコールおよび(または)ポリアセチレンおよび(または)ポリビニルハロゲン化合物樹脂の組合せ、サルチルアルデヒド錯塩では、クロロホルム溶媒、ポリビニルアセテートおよび(または)ポリビニルスルオキシド樹脂の組合せ、フェロセンでは、ベンゼン溶媒、ポリビニルアセテートおよび(または)ポリスチレン樹脂の組合せ、ボルフィリン、フタロシアニンなどのスルホン酸塩誘導体では、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド溶媒、ポリビニルアルコールおよび(または)ポリビニルハロゲン化合物および(または)ポリアクリロニトリルブタジエンスチレンおよび(または)ポリアクリロニトリルおよび(または)ポリアセチレン

- 6 -

樹脂等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものでない。

上記有機金属錯体と樹脂とからなる樹脂部材あるいは（または）樹脂単独部材は、本発明に係わる電極反応を利用したガスセンサ電極において、利用されるガスを透過する性質を有するものでなければならない。

例えば、ガスが酸素である場合に、樹脂部材の酸素透過係数は、 1×10^{-12} (cm³ (STP) cm · cm⁻² S⁻¹ (cmHg)⁻¹) 以上 好ましくは 1×10^{-10} 以上である。

検知ガスとしては特定されない。例えば、亜硫酸ガス、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、一酸化窒素、二酸化窒素、塩酸ガス、塩素ガス、などの可燃性ガス、有害ガスなどがあり、酸化還元反応を起こすガスであれば、すべて検知ガスの対象として用いることが出来る。

本発明において電解重合の電極として用いられる導電性基材としては、白金、ニッケル、銅、銀、金、パラジウムなどの金属材料、およびグラシーカーボンなどの炭素質材料からなるものの他、イ

ンジウムトリオキシドなどを蒸着させた透明電極（ITOガラスなど）を用いることが出来る。

導電性基材の形状としては、特に限定はなく、線状、板状、棒状、球状、メッシュ状、ペーパ状、クロス状、中空状などのものを用いることが出来る。

化学酸化重合法としては、塩化第二鉄などを樹脂中に分散させ、複素環化合物などの化学酸化重合するモノマー溶液中に浸漬し重合させ、複合膜を形成させることも可能である。

特に精度の高いガスセンサ用電極には電解重合法で製造することが好ましいがこれに限定する必要はない。

本発明において、電極反応を利用したガスセンサ用電極としての複合材は、上記樹脂部材と導電性基材、あるいは（または）樹脂単独樹脂部材と導電性基材とからなる。

複合材は、

(1) 上記有機金属錯体及び樹脂をテトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、ジアミノジフェニルメタンなどのアミン系溶剤、アセトン、メチル

- 7 -

エチルケトン、などのケトン系溶剤、フェノール、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、シクロヘキセンなどの脂肪族系溶媒など適切な有機溶剤に溶解（溶融融解を含む）または分散させた塗布材を、上記導電性基材上に塗布し、乾燥させる。

(2) 上記有機金属錯体および樹脂の混合物を押し出し成形、射出成形、加圧成形など適切な方法により成形し、得られた成形物と上記導電性基材とを、熱圧着するか導電性接着材を用いて接着する。

(3) 上記有機金属錯体及び樹脂の混合物を、上記導電性基材上に粉体塗装または押し出しコーティングする。

(4) 上記有機金属錯体及び樹脂の混合物を押し出し成形、射出成形、加圧成形など適切な方法により成形し、得られた成形物上に、蒸着により導電性基材を設ける、または上記(1)～(4)の方法中、有機金属錯体を除いた構成などの方法により作ることが出来る。

化学酸化重合法においては導電性基材を設ける必要性はなく樹脂単独あるいは有機金属錯体を含む構成で上記の製法、塗布法、押し出し成形、射

出成形、加圧成形などの適切な方法にて製造できる。また化学酸化重合法における触媒は上記、有機金属錯体に混合させ塗布法、押し出し成形、射出成形、加圧成形にても製造出来る。

これらの方法の中でも、特に、

(1) 上記有機金属錯体及び樹脂を適切な有機溶剤に溶解（溶融融解を含む）または分散、さらに好ましくは溶解（溶融融解を含む）させた塗布剤を、上記導電性基材上に塗布し、乾燥させる方法により複合材を作ることが好ましい。

このようにして得られた複合材の導電性基材上で、電解重合可能な芳香族化合物および（または）複素環化合物が電解重合される。

化学酸化重合法の場合は、酸化重合可能な芳香族化合物あるいは複素環化合物の溶液あるいはモノマー蒸気中にて酸化重合される。

電解重合あるいは化学酸化重合可能な芳香族化合物または複素環化合物としては、アズレン、ピレン、トリフェニレン、アニリン、ピロール、チオフェン、3-メチルチオフェン、フラン、ピペラジン、イソチアナフテン、あるいはこれら化合

- 8 -

- 9 -

- 10 -

物のハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、スルホン酸塩基、アルキル基、アリル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの原子または置換基が導入された誘導体などを挙げることが出来る。

化学酸化重合用触媒としては、塩化第二鉄、三塩化ルテニウム、三塩化モリブデン五塩化モリブデン、塩化アルミニウム、四塩化チタン、塩化第二銅、塩酸、硫酸、フッ酸、過塩素酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、磷酸などがあげられる。

電解重合は、少なくとも、導電性基材の樹脂部材で覆われた部分の上、樹脂部材中だけで起こればよく、電解重合による重合体の形成効率の面から導電性基材上の樹脂部材で覆われていない部分を剥離可能なまたは不可能な絶縁材料で覆ってから、電解重合を行うことが好ましい。

電解重合に用いる電解質としては、カチオンとしては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、第Ⅳアルキルアンモニウムイオン、第Ⅳアルキルホスホニウムイオン、第Ⅳアルキルアルセニウムイオン、第Ⅳスルホニウムイオン、ある

いはこれらの置換体などがあり、アニオンとしては、スルホン酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロほう酸イオン、ヘキサフルオロ磷酸イオン、あるいはこれらの置換体がある。これらのカチオン、およびアニオンから構成される電解質のうち、有機溶媒への溶解性などの面から、特に、テトラブチルアンモニウムパークロレート、テトラエチルアンモニウムパークロレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロほう酸塩、テトラフルオロほう酸ナトリウムなどを用いることが好ましい。

電解重合の際に用いられる有機溶剤としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル、などのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、などのアミド類、エチレンジアミン、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、などのアミン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類、酢酸、無水酢酸などのカルボン酸類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ジメチルスルオキシド、スルホラン、ジメ

- 11 -

チルスルホンなどのイオウ化合物、プロピレンカーボネート、ニトロメタン、塩化メチレン、アセトンなどを用いることが出来る。これらの有機溶剤のうちでも、特に、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルオキシド、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、ニトロメタン等などを用いることが好ましい。

電解重合時の通電量は、通常、 $0.1 \sim 100 \text{ C/cm}^2$ であるが、通電量を $1 \sim 10 \text{ C/cm}^2$ に設定するなら、電解重合によって堆積（成長）する重合体の表面を平滑とすることができ、導電性の高い高感度の電極反応を利用したガスセンサ電極用導電性樹脂化合物が得られる。

化学酸化重合法の場合には、樹脂中に酸化触媒を練り込むか、樹脂フィルムを酸化触媒の溶液中含浸させ、酸化重合性モノマーの蒸気あるいは、酸化重合性モノマー溶液中含浸させて重合させることにより、目的の電極反応を利用したガスセンサ電極用導電性樹脂化合物が得られる。

電解重合法では、必要に応じて、多孔質上記導

- 12 -

電性基材が除去された、電極反応を用いたガスセンサ電極用導電性樹脂化合物が得られる。

導電性基材を除去しない場合、導電性基材は多孔質であることが好ましい。

電極反応を利用したガスセンサに用いる電解質は、溶液タイプ、あるいは固体電解質を用いることが出来る。溶液電解質としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、亜硫酸カリウム、硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの無機電解質を用いることが出来、検知ガスの種類により最適な電解質を選択することが望ましい。

固体電解質としては、紙、樹脂中に、上記電解質を含浸させた導電性電解質を用いることが出来る。

この方法で得られる電極反応を利用したガスセンサ用電極は、軽量化、薄膜化により、より高感度のガスセンサ電極が得られ、成形などの加工により容易に行うことが出来る。

（作用）

本発明に於て導電性基材は、電解重合時の電極として作用する。

- 13 -

- 14 -

本発明で得られた電極反応を利用したガスセンサ用電極の、電極において電解重合や、化学酸化重合法によって堆積（成長）した重合体は、センサ電極本体においては、導電体と同時にガス検知体として作用する。

また、有機金属錯体は、ガス検知の触媒として作用し、より高感度化の作用と働きをする。

また、導電性基材を除去しない場合には、導電性基材もまた電極反応を利用したガスセンサ用の電極本体における導電体として作用する。

（実施例）

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。なお、例中、部とは重量部を表わす。

実施例 1.

ポリビニルクロライド 50 部、およびジメチルホルムアミド 200 部からなる溶液 250 部に、コバルトフタロシアニン 50 部を分散させて得られた分散液を、ITO ガラス上に塗布し、120℃で 2 時間乾燥し、複合材を得た。得られた複合材を電極として用い、対向電極として白金板を用いて、アセトニトリル 100 部、ピロール 0.7 部

およびテトラブチルアンモニウムパークロレイト 3.5 部からなる電解質含有溶液中で、通電量が 3 C/cm^2 に達するまで電解重合を行い、つぎに ITO ガラスを剥離させ、アセトニトリルで十分洗浄し、80℃で 5 時間乾燥し、厚さ $20 \mu\text{m}$ の薄膜状の電極を得た。得られた電極中には、ポリピロールが 3 重量%含まれていた。

このようにして得られた電極を用いて、電解液として水酸化カリウム 1 規定水溶液を、対向電極として白金板をそれぞれ用いて、電極反応を利用したガスセンサを作製し、亜硫酸ガスと酸素の混合比を変化させ電位差の変化を測定した。測定は 25℃で参照電極としては Ag/AgCl 電極を用いた。混合ガスの繰り返しテストを 1000 時間以上行ったが再現性に優れ、また液漏れなども生じなかった。各混合比ガスの電位 (mV) を測定した結果を表 1 に示した。電流密度を 0.05 mA/cm^2 に設定し測定した。

（以下余白）

- 15 -

表 1 亜硫酸ガスと酸素ガスの各混合比における電位 (mV) 変化

	$\text{SO}_2 / (\text{SO}_2 + \text{O}_2)$ の比					
	0	0.01	0.2	0.5	0.8	1.0
電位 (mV)	-670	-355	-275	-235	-235	-235

実施例 2

実施例 1 に従って得られた電極反応を利用したガスセンサ用電極を用いて、各種混合ガスの比を変えて電位の変化を 0.05 mA/cm^2 の電流密度に設定し測定した。結果は表 2 に示した。

表 2 種々の混合ガスを用いた時の電位 (mV) 変化

	ガスの種類	各種ガス 各種ガス+酸素ガス			
		0	0.2	0.5	0.8
電位 (mV)	窒素	-650	-660	-690	-750
	一酸化炭素	-710	-780	-875	-930
	二酸化炭素	-800	-620	-605	-600

これらの結果は、電極反応を利用したガスセンサとしての機能を有していることが判った。二酸化炭素は、酸化還元電位が逆になり変局点が 2 ケ

- 17 -

- 16 -

所生じた。

実施例 3

実施例 1 と同じ条件で、有機金属錯体のコバルトフタロシアニンを含まないポリビニルクロライド樹脂を ITO ガラス上に塗布した。実施例 1 と同一の条件で電解重合でポリピロールを膜中に固定した。電極中にポリピロールが 3 重量%含んだ複合材を得た。これを実施例 1 と同様に水酸化カリウム 1 規定水溶液を電解液として用い、電極反応を利用したガスセンサを作製し、亜硫酸ガスと酸素ガスの混合比を変え電位変化を測定した結果を表 3 に示した。

表 3 亜硫酸ガスと酸素ガスの各混合比における電位 (mV) 変化

	$\text{SO}_2 / \text{SO}_2 + \text{O}_2$ の比				
	0	0.2	0.5	0.8	1.0
電位 (mV)	-700	-220	-200	-220	-180

設定電流密度 = 0.05 mA/cm^2 、参照電極 Ag/AgCl 電極、測定温度 = 25℃

実施例 4

実施例 1 の電極を用いて電解水溶液を 0.5 規定

- 18 -

の炭酸カリウム、亜硫酸カリウム、硫酸カリウムを用いて実施例 1 と同様の混合ガスを用いて 0.05 mV/cm^2 の電流密度でガス検知特性を測定した結果、1% 濃度の亜硫酸ガスにおいても大きな電位差の変化がみられ、有用な亜硫酸ガスセンサ電極として利用出来ることが判った。

実施例 5

ポリビニルクロライド 50 部およびジメチルホルムアミド 200 部からなる溶液 250 部にコバルトフタロシアニン 25 部を分散させて得られた分散液をガラス板上に塗布し、120℃で2時間乾燥し、複合体を得た。得られたフィルムをガラス板から剝離し、20%の塩化第二鉄に水溶液中2時間含浸させ、1時間100℃で乾燥させた。このフィルムを3%濃度のピロールのエタノール溶液中に含浸させ化学酸化重合法にて導電性膜を得た。

得られた導電性膜の導電率は $3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。このフィルムを用いて実施例 1 と同様の亜硫酸ガスのガス検知特性を測定した結果、実施例 3 とほぼ同様の結果が得られた。

(発明の効果)

本発明により、ガスセンサの寿命が長く、触媒の欠損のない電極反応を利用したガスセンサ電極が得られるようになった。

また、本発明により、検知ガスの種類により、有機金属錯体の量、種類を変化させることにより、より選択性に優れ、検知感度にもすぐれたものとなる。

薄膜化により軽量化、成形加工性に優れた電極反応を利用したガスセンサ電極の製造が可能であり、高分子固体電解質を用いることにより、コンパクトなガスセンサにすることが可能である。

また、加工、成形、軽量化が容易に行うことが出来る。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 116:200221 CA
 TI Electrodes for gas sensors using electrode reaction
 IN Sakaguchi, Masakazu; Kawashima, Yoshinori
 PA Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 PI JP 04002958 A2 19920107 JP 1990-103657 19900419
 AB The electrodes consist of a composite of a resin compd., a conductive resin compd., and optionally an org. metal complex compd. Preferably, a conductive resin compd. is manufd. by chem. oxidn. polymn. or electrolytic polymn. The gas sensors are useful for detection of gas components in exhaust gases and combustion waste gases, and have long life.
 IT 30604-81-0, Polypyrrole
 RL: ANST (Analytical study)
 (composite, electrode, sensors contg., for combustion waste gases)
 IT 3317-67-7, Cobalt phthalocyanine 9002-86-2, Poly(vinyl chloride)
 RL: ANST (Analytical study)
 (composites with conductive polymers, electrodes, sensors contg., for combustion waste gases)
 IT 124-38-9, Carbon dioxide, miscellaneous 630-08-0, Carbon monoxide, miscellaneous 7446-09-5, Sulfur dioxide, miscellaneous 7727-37-9, Nitrogen, miscellaneous
 RL: MSC (Miscellaneous)
 (sensors for, contg. conductive polymer composite electrodes)

L1: Entry 1 of 1

File: JPAB

Jan 7, 1992

PUB-NO: JP404002958A
 DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04002958 A
 TITLE: GAS SENSOR ELECTRODE UTILIZING ELECTRODE REACTION

PUBN-DATE: January 7, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SAKAGUCHI, MASAKAZU	
KAWASHIMA, YOSHINORI	

US-CL-CURRENT: 204/431
 INT-CL (IPC): G01N 27/333

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an inexpensive and highly reliable electrode which senses various kinds of gas by constituting the electrode of a composite material comprising resin compound and conductive resin compound or a composite material comprising resin compound, conductive resin compound, and organic metal complex compound.

CONSTITUTION: A gas sensor electrode utilizing electrode reaction is constituted of a composite material comprising resin compound and conductive resin compound or a composite material comprising resin compound, conductive resin compound and organic metal complex. Resin to be used may be fluororesin such as polytetrafluoroethylene and sulfur resin such as silicone resin. The organic metal complex may be complex of metal such as platinum or iron of phthalocyanine, naphthalocyanine, etc. or their derivative with an atom or a substituent of halogen atoms and nitro radicals introduced into them, while two or more kinds of organic metal complex can be used if needed depending on gas to be sensed. Thus a gas sensor electrode utilizing electrode reaction with a long service life of a gas sensor without a defect in a catalyzer can be obtained.